



PCT/FR 2004/000776

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

REC'D 06 AUG 2004

WIPO PCT

**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

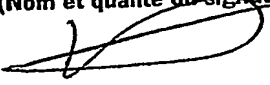
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE DES DÉV. <b>14 AVRIL 2003</b>		Réservé à l'INPI		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire		DB 540 W / 260899	
DATE		LIEU <b>75 INPI PARIS</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE			
N° D'ENREGISTREMENT		<b>0304226</b>		Philippe DUBRUC			
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI				RHODIA SERVICES			
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE		<b>04 AVR. 2003</b>		Direction de la Propriété Industrielle			
PAR L'INPI				40, rue de la Haie-Coq			
				93306 AUBERVILLIERS CEDEX			
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03038							
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie							
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes					
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>					
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>					
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>					
Demande de brevet initiale		N°		Date			
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date			
Transformation d'une demande de brevet européen		N°		Date			
Demande de brevet initiale		N°		Date			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)							
DISPERSION COLLOÏDALE D'UN COMPOSE D'UNE TERRE RARE COMPRENANT UN AGENT ANTI-OXYDANT ET SON UTILISATION COMME ADJUVANT DE GAZOLE POUR MOTEURS A COMBUSTION INTERNE							
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE				Pays ou organisation Date / / N°			
				Pays ou organisation Date / / N°			
				Pays ou organisation Date / / N°			
				<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
				<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5 DEMANDEUR</b>							
Nom ou dénomination sociale				RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS			
Prénoms							
Forme juridique							
N° SIREN							
Code APE-NAF				3 . 8 . 0 . 2 . 9 . 3 . 0 . 6 . 8			
Adresse		Rue		Z.I. - 26, rue Chef de Baie			
		Code postal et ville		17041 LA ROCHELLE CEDEX			
Pays		FRANCE					
Nationalité		française					
N° de téléphone (facultatif)							
N° de télécopie (facultatif)							
Adresse électronique (facultatif)							

REMISE DES COPIES DATE <b>4 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304226</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 03038	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		1 <sup>er</sup> janvier 2000	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 09	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Philippe DUBRUC		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

DISPERSION COLLOÏDALE D'UN COMPOSÉ D'UNE TERRE RARE  
COMPRENANT UN AGENT ANTI-OXYDANT ET SON UTILISATION COMME  
ADJUVANT DE GAZOLE POUR MOTEURS A COMBUSTION INTERNE

5

La présente invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé d'une terre rare comprenant un agent anti-oxydant et son utilisation comme adjuvant de gazoles pour moteurs à combustion interne.

On sait que lors de la combustion du gazole dans le moteur diesel, les produits carbonés ont tendance à former des suies, qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. On recherche depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées.

Une solution satisfaisante consiste à introduire dans les suies des catalyseurs qui permettent une auto-inflammation fréquente de celles-ci collectées dans le filtre. Pour cela, il faut que ces suies présentent une température d'auto-inflammation suffisamment basse pour être fréquemment atteinte pendant une marche normale du moteur.

On sait que des dispersions de composés de terre rare, utilisées comme adjuvant des carburants, peuvent contribuer à la réduction de la température d'auto-inflammation des suies.

Ces dispersions doivent présenter notamment une stabilité élevée, on entend par là que le composé de terre rare doit rester en suspension dans le carburant et non pas précipiter lorsque la dispersion est mise en contact avec celui-ci. Or, on s'est aperçu que cette stabilité pouvait dépendre de la qualité des gazoles, notamment des additifs qui peuvent entrer dans la composition de ceux-ci. Il est donc particulièrement intéressant de pouvoir disposer d'une dispersion qui soit stable quelle que soit la qualité du gazole utilisé.

L'objet de l'invention est de fournir une telle dispersion.

Dans ce but, la dispersion de l'invention, qui est du type comprenant des particules d'un composé d'une terre rare, un acide et une phase organique, est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent anti-oxydant.

La présence d'un agent anti-oxydant a pour avantage de rendre la stabilité de la dispersion de l'invention indépendante du gazole dans laquelle celle-ci est incorporée.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par terre rare les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le  
5 Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

On va décrire ci-dessous plus précisément les dispersions colloïdales auxquelles l'invention peut s'appliquer.

L'expression « dispersion colloïdale d'un composé à base d'une terre rare » désigne tout système constitué de fines particules solides de  
10 dimensions colloïdales à base dudit composé, en suspension dans une phase liquide, lesdites particules pouvant, en outre, éventuellement contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. Par dimensions colloïdales, on entend des dimensions comprises entre environ 1nm et environ 500nm. On  
15 notera que dans de telles dispersions, la terre rare peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Le composé de terre rare est généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté (hydroxyde).

20 En ce qui concerne la terre rare, celle-ci peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, et le praséodyme. De préférence, la terre rare est choisie parmi le cérium, le lanthane, l'yttrium et le praséodyme.

On notera que les dispersions colloïdales selon l'invention peuvent  
25 comporter un composé qui peut être à base de deux ou de plusieurs terres rares.

Dans le cas d'un composé à base d'au moins deux terres rares, lesdites terres rares peuvent présenter des degrés d'oxydation différents. Le degré d'oxydation des terres rares est en général égal à 3 ou 4.

30 Dans le cas particulier où la terre rare est le cérium, celui ci est principalement sous forme de cérium IV. Par exemple, la teneur en cérium III par rapport au cérium IV (teneur exprimée par le rapport atomique Ce III/Ce total) est généralement d'au plus 40%. Elle peut varier en fonction des modes de réalisation des dispersions utilisées et être ainsi d'au plus 5%, plus  
35 particulièrement d'au plus 1%, et encore plus particulièrement d'au plus 0,5%.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les dispersions colloïdales peuvent aussi comporter au moins un autre élément (E) choisi

dans les groupes IIA, IVA, VIIA, VIII, IB, IIB, IIIB et IVB de la classification périodique des éléments.

A ce titre, on peut mentionner plus particulièrement le fer, le cuivre, le strontium, le zirconium, le titane, le gallium, le palladium, le manganèse.

5 En ce qui concerne les proportions respectives des éléments rentrant dans la composition de(s) composé(s) mentionné(s) précédemment, en cas de présence d'au moins une terre rare avec au moins un élément (E), la proportion en terre(s) rare(s) est de préférence d'au moins 10 %, plus particulièrement d'au moins 20 %, et encore plus particulièrement d'au moins 10 50 %, en mole par rapport au nombre total de moles d'élément(s) de terre(s) rare(s) et de (E) exprimés en oxyde.

15 Outre les particules mentionnées ci-dessus, la dispersion colloïdale selon l'invention comporte au moins un acide, avantageusement amphiphile. L'acide est plus particulièrement choisi parmi ceux qui comportent au moins 6 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 10 à 60 atomes de carbone, de préférence de 15 à 25 atomes de carbone.

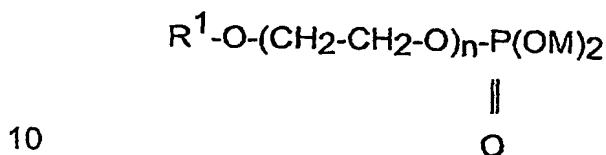
Ces acides peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être des acides aryliques, aliphatiques ou arylaliphatiques, portant éventuellement d'autres fonctions à condition que ces fonctions soient stables dans les milieux où l'on 20 désire utiliser les dispersions selon la présente invention. Ainsi, on peut mettre en œuvre par exemple des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ de 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou 25 synthétiques. Il est bien entendu possible d'utiliser les acides en mélange.

On peut aussi utiliser des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée porte des fonctions cétoniques comme les acides pyruviques substitués en alpha de la fonction cétone. Cela peut être également des acides alpha-halogéno carboxyliques ou des acides alpha-hydroxycarboxyliques. La chaîne 30 rattachée au groupe carboxylique peut porter des insaturations. Toutefois en général on tend à éviter de trop nombreuses doubles liaisons car le cérium catalyse la réticulation des doubles liaisons. La chaîne peut être interrompue par des fonctions éther ou ester à condition de ne pas trop altérer la lipophilicité de la chaîne porteuse du groupe carboxylique.

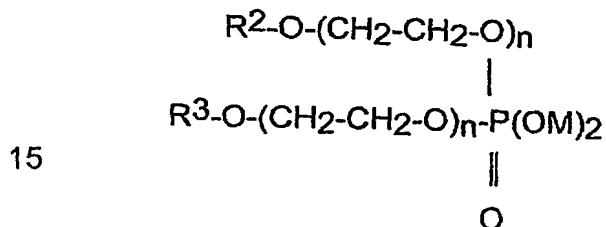
35 A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque,

l'acide naphtéinique, l'acide hexoïque, l'acide toluène sulfonique, l'acide toluène phosphonique, l'acide lauryl sulfonique, l'acide lauryl phosphonique, l'acide palmityl sulfonique, et l'acide palmityl phosphonique.

Dans le cadre de la présente invention, le terme " acide amphiphile " peut également désigner d'autres agents amphiphiles comme par exemple les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés. On entend ici les phosphates de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



dans lesquelles :

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié, notamment de 2 à 20 atomes de carbone; un radical phényle; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényl, avec notamment une chaîne alkyle de 8 à 12 atomes de carbone; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl;

- n le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant aller de 0 à 12 par exemple;

- M représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium.

Le radical R<sup>1</sup> peut être notamment un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, nonylphényle.

On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® vendu par Rhodia et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) éthers phosphates Rhodafac® RA 600
- le poly-oxyéthylène tridécyl éther phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS 410
- le poly-oxy-éthylène oléocétyl éther phosphate Rhodafac® PA 35
- le poly-oxy-éthylène nonylphenyl éther phosphate Rhodafac® PA 17
- le poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) éther phosphate Rhodafac® RE 610.

Les dispersions de l'invention comprennent en outre une phase liquide qui est une phase organique et dans laquelle les particules sont en suspension

A titre d'exemple de phase organique, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, les  
5 hydrocarbures cycloaliphatiques inertes tels que le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les naphènes liquides. Conviennent également les coupes pétrolières du type Isopar ou Solvesso (marques déposées par la Société EXXON), notamment Solvesso 100 qui  
10 contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, le Solvesso 150 qui renferme un mélange d'alcoylbenzènes en particulier de diméthylbenzène et de tétraméthylbenzène et l'Isopar qui contient essentiellement des hydrocarbures iso- et cyclo-paraffiniques en C-11 et C-12. On peut aussi citer, comme autres coupes pétrolières, celles de type  
15 Petrolink® de la société Petrolink ou de type Isane® de la société Total.

On peut mettre en œuvre également pour la phase organique des hydrocarbures chlorés tels que le chloro- ou le dichloro-benzène, le chlorotoluène. Les éthers ainsi que les cétones aliphatiques et  
cycloaliphatiques comme par exemple l'éther de diisopropyle, l'éther de  
20 dibutyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'oxyde de mésityle, peuvent être envisagés.

Les esters peuvent être envisagés, mais ils présentent l'inconvénient de risquer d'être hydrolysés. On peut citer comme esters susceptibles d'être  
utilisés ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools en C1 à C8 et  
25 notamment les palmitates d'alcools secondaires tel l'isopropanol. On peut mentionner l'acétate de butyle à titre d'exemple.

Bien entendu, la phase organique peut être à base d'un mélange de deux ou plusieurs hydrocarbures ou composés du type décrit ci-dessus.

Les dispersions selon l'invention présentent une concentration en  
30 composé(s) de terre(s) rare(s) et, le cas échéant, en élément E, qui généralement peut aller jusqu'à 40 % en poids d'oxyde(s) de terre(s) rare(s) et d'oxyde d'élément E par rapport au poids total de la dispersion. Au-delà de 40% la viscosité de la dispersion risque d'être trop élevée, notamment à basse  
température. Il est préférable toutefois que cette concentration soit d'au moins  
35 5%. Des concentrations inférieures sont économiquement moins intéressantes à cause du volume de phase liquide qui devient trop important.



La proportion entre la phase organique et le ou les acides n'est pas critique. Le rapport pondéral entre la phase organique et le ou les acides est choisi, de préférence, entre 0,3 et 2,0.

Les dispersions de l'invention peuvent en outre se présenter selon divers modes de réalisation spécifiques.

Ainsi, selon un premier mode, la dispersion est telle qu'au moins 90 % des particules sont monocristallines. On entend par particules "monocristallines", des particules qui sont individualisées et constituées d'un seul cristallite (ou du moins apparaissent n'être constituées que d'un seul cristallite) lorsque l'on examine la dispersion par MET (microscopie électronique à transmission haute résolution).

On peut aussi utiliser la technique de cryo-MET pour déterminer l'état d'agrégation des particules élémentaires. Elle permet d'observer par microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons maintenus congelés dans leur milieu naturel qui est soit de l'eau soit des diluants organiques tels que les solvants aromatiques ou aliphatiques comme par exemple le Solvesso et l'Isopar ou bien certains alcools tel que l'éthanol.

La congélation s'effectue sur des films minces d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur soit dans l'éthane liquide pour les échantillons aqueux soit dans l'azote liquide pour les autres.

Par cryo-MET l'état de dispersion des particules est bien préservé et représentatif de celui présent dans le milieu réel.

Selon ce mode de réalisation, les particules présentent une granulométrie fine et resserrée. En effet, elles présentent un  $d_{50}$  compris entre 1 et 5 nm, de préférence entre 2 et 3 nm.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font référence à des notations du type  $d_n$  où  $n$  est un nombre de 1 à 99. Cette notation représente la taille des particules telle que  $n$  % en nombre des dites particules ait une taille inférieure ou égale à ladite taille. Par exemple, un  $d_{50}$  de 3 nanomètres signifie que 50 % en nombre des particules ont une taille inférieure ou égale à 3 nanomètres.

La granulométrie est déterminée par microscopie électronique à transmission (MET), de manière classique, sur un échantillon préalablement séché sur une membrane de carbone supportée sur grille de cuivre.

Cette technique de préparation est préférée car elle permet une meilleure précision de la mesure de la taille des particules. Les zones choisies pour les mesures sont celles qui présentent un état de dispersion semblable à celui observé en cryo-MET.

Les dispersions selon le mode de réalisation qui vient d'être étudié sont décrites plus particulièrement dans EP-A-1210172 à l'enseignement duquel on pourra se référer.

Les dispersions de l'invention peuvent aussi se présenter selon un deuxième mode de réalisation plus particulier dans lequel les particules ont une taille d'au plus 200nm, ces dispersions présentant en outre au moins une des caractéristiques suivantes :

- (i) lesdites particules sont sous forme d'agglomérats de cristallites dont le  $d_{80}$ , avantageusement le  $d_{90}$ , est au plus égal à 5 nanomètres, 90% (en masse) des agglomérats comportant de 1 à 5, de préférence de 1 à 3 cristallites;
- (ii) l'acide est un acide amphiphile comportant au moins un acide de 11 à 50 atomes de carbone, présentant au moins une ramification en alpha, bêta, gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide.

Pour les dispersions vérifiant la caractéristique (ii) ci-dessus, les tailles des particules peuvent être moins spécifiques ou différentes de celles données pour les dispersions vérifiant la caractéristique (i). Ainsi, le  $d_{80}$ , avantageusement le  $d_{90}$ , des particules constituées d'agglomérats de cristallites, peut être au plus égal à 10 nanomètres et plus particulièrement au plus égal à 8 nanomètres. Les cristallites qui constituent les agglomérats et donc les particules ont une taille au plus égale à 5 nanomètres. Cependant, les dispersions vérifiant la caractéristique (ii) peuvent présenter éventuellement en outre les caractéristiques relatives à la constitution et la taille des particules qui ont été mentionnées précédemment dans le cas (i).

Pour les deux cas considérés et selon une autre variante, 80% (en masse) des agglomérats comportent de 3 à 4 cristallites.

En ce qui concerne plus précisément l'acide amphiphile de la caractéristique (ii) il s'agit d'un système acide amphiphile plus spécifique à base d'un ou plusieurs acides répondant à la caractéristique (ii). Le domaine préféré est de 15 à 25 atomes de carbone pour les acides dudit système amphiphile. Pour obtenir de meilleurs résultats, surtout quand la longueur de chaîne est faible (inférieure à 14 atomes de carbone), lorsque la ramification est unique et surtout lorsqu'elle est située en position gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide, il est très souhaitable que cette ramification soit d'au moins deux atomes de carbone, avantageusement trois.

On préfère que la partie linéaire la plus longue soit d'au moins 6, de préférence 8 carbones.

Il est avantageux que le pKa d'au moins un des acides soit au plus égal à 5, de préférence à 4,5.

Il est également avantageux que la ou les chaîne(s) latérale(s) des acides ramifiés comportent au moins deux atomes, de préférence trois atomes de carbone.

On peut citer comme acides particulièrement intéressants les acides constitutifs du mélange d'acides connu sous le nom d'acide isostéarique.

La quantité d'acide amphiphile mise en œuvre exprimée en nombre de moles d'acide par mole d'oxyde de terre rare peut varier dans de larges limites par exemple entre 1/10 et 1 mole par mole d'oxyde de terre rare. La borne supérieure ne présente pas de caractère critique mais il n'est pas nécessaire de mettre en jeu davantage d'acide. D'une manière préférentielle, l'acide amphiphile est mis en œuvre à raison de 1/5 à 4/5 mole par mole d'oxyde de terre rare. Ce rapport molaire est calculé ici en prenant comme mole d'acide amphiphile, le nombre de mole multiplié par le nombre n de fonctions acides utiles. Plus précisément le nombre d'équivalents d'acide représente le nombre de molécules d'acide lorsque l'acide utilisé est monofonctionnel, et il faut doubler ou tripler ce nombre, dans le cas de diacides ou triacides et, plus généralement, le multiplier par le nombre de fonctions acides dans le cas d'un polyacide.

Dans ce mode de réalisation, comme dans le cas général, la proportion entre la phase organique et le ou les acides amphiphiles n'est pas critique. Le rapport pondéral entre la phase organique et le ou les acides amphiphiles est choisi, de préférence, entre 0,3 et 2,0.

Les dispersions selon ce second mode de réalisation sont décrites plus particulièrement dans EP-A-671205 à l'enseignement duquel on pourra aussi se référer.

Enfin, selon un troisième mode de réalisation, les dispersions peuvent comprendre des particules d'un composé de terre rare qui ont été obtenues par un procédé comportant les étapes ci-après :

- a) on prépare une solution comprenant au moins un sel soluble, de préférence un acétate et/ou un chlorure, de terre rare;
- b) on met en contact la solution avec un milieu basique et on maintient le mélange réactionnel ainsi formé à un pH basique;
- c) on récupère le précipité formé par atomisation ou lyophilisation.

Les dispersions selon ce troisième mode de réalisation sont décrites plus particulièrement dans EP-A-862537 à l'enseignement duquel on pourra aussi se référer.

Selon la caractéristique essentielle de la dispersion de l'invention, celle-ci contient un agent anti-oxydant. On entend par là un agent qui est capable d'éviter l'oxydation de composés organiques notamment, cette oxydation pouvant se faire par exemple par attaque des doubles ou triples liaisons, des doubles liaisons conjuguées ou des fonctions alcools.

L'anti-oxydant peut être choisi tout d'abord parmi les dérivés substitués du phénol, ces dérivés pouvant être du type monophénol ou polyphénol ou encore du type hydroquinone.

Dans le cas des dérivés du type monophénol, il s'agit par exemple de produits du type alkyl- ou alcoxy-phénol, de formule  $(R')(R)(R)\Phi(OH)$  dans laquelle R et R' sont des radicaux alkyl ou alcoxylé comme le tertibutyl, le méthyl ou le radical méthoxy et  $\Phi$  est le noyau benzénique.

On peut citer comme exemples non limitatifs le 2,6 di-tertibutyl phénol, le 2,6 di-tertibutyl paracrésol (ou 2,6-di-tertibutyl-4-méthylphénol), ou le 2-tertibutyl-4-méthoxyphénol. On peut aussi citer l'octadécyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate.

Pour les dérivés de type polyphénol, on peut citer tout d'abord les bisphénols par exemple les 2,2'-méthylènebis(6-t-butyl-p-crésol), 4,4'-butylidenebis(6-t-butyl-m-crésol).

Les polyphénols peuvent répondre notamment à la formule  $(R)(OH)(CH_3)\Phi-R'-\Phi(R)(OH)(CH_3)$  dans laquelle R est un radical alkyl comme le tertibutyl, R' est un radical de type  $(CH_2)_n$  comme le méthylène et  $\Phi$  est le noyau benzénique. On peut citer aussi le produit butylé de la réaction du p-crésol et du dicyclopentadiène.

En ce qui concerne les hydroquinones, on peut citer par exemple les 2,5-di-t-amylhydroquinone et t-butylhydroquinone.

L'anti-oxydant peut aussi être choisi parmi les amines aromatiques.

On peut mentionner notamment les p-phénylènediamines de formule  $RHN-\Phi-NR'H$  dans laquelle R est un radical alkyl comme le 1,3 diméthylbutyl et R' est un radical phényl. On peut citer plus particulièrement les N-phényl-N'(1,3-diméthylbutyl)-p-phénylènediamine, N-phényl-N'-isopropyl-p-phénylènediamine, N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine et le mélange diaryl(phényl/tolyl)-p-phénylènediamine.

Comme autres amines anti-oxydant, on peut aussi utiliser les triméthylidihydroquinolines comme la 6-éthoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline ou la 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline sous forme polymérisée.

On peut aussi mentionner les diphenylamines alkylées de formule  $R\Phi-NH-\Phi R$  dans laquelle R est un radical alkyl, par exemple octyl. A titre d'exemple pour ces produits on peut citer les octyldiphenylamine et nonyldiphenylamine.

5        Conviennent aussi les produits de condensation d'amines et de l'acétone et d'amines et d'aldéhydes comme le produit de condensation de la diphenylamine et de l'acétone.

On peut mentionner enfin des amines comme le p-anilinophénol ou le 4,4'-di-sec-butylaminodiphenylméthane.

10        Enfin, on peut utiliser aussi comme agent anti-oxydant les tocophérols.

Bien entendu, il est possible d'utiliser différents agents anti-oxydant en combinaison, notamment une combinaison d'un agent de chacune des deux familles données ci-dessus.

15        Les dispersions de l'invention peuvent être obtenues par addition de l'agent anti-oxydant à des dispersions de départ telles que décrites plus haut. La quantité d'agent, exprimée par le rapport atomique antioxydant/(terre rare + élément E) peut être comprise entre 0,1 et 5, plus particulièrement entre 0,2 et 3 et encore plus particulièrement entre 0,5 et 2.

20        Les dispersions colloïdales organiques qui viennent d'être décrites peuvent être employées comme adjuvant de gazole pour moteurs à combustion interne, plus particulièrement comme adjuvant des gazoles pour moteur diesel.

25        Enfin, l'invention concerne un carburant pour moteurs à combustion interne qui contient une dispersion colloïdale du type de celle qui a été décrite plus haut. Ce carburant s'obtient par mélange avec la dispersion de l'invention.

Des exemples vont maintenant être donnés.

30        Dans ces exemples, on utilise comme dispersion colloïdale une dispersion organique (Isopar) de cérium et de fer préparée selon l'exemple 3 de WO 01/10545 avec un rapport atomique Ce/Fe de 1, une concentration en cérium (métal) et en fer (métal) de 6,5% et comprenant, comme agent anti-oxydant, le 2,6-di-tertiobutyl-4-méthylphénol.

35        On mélange ensuite avec un gazole la dispersion contenant ou non l'agent anti-oxydant et on fait vieillir ce mélange à différentes températures. A l'issue du vieillissement on filtre et on mesure la teneur en cérium du liquide par la technique de spectrométrie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES). L'appareil utilisé est un appareil Ultima de la société Jobin et Yvon.

## EXEMPLE 1

Cet exemple s'applique à un gazole de type « clear » commercialisé en Suède et comprenant un additif de lubrification OLI 9950 de la société Octel.

5 Ce gazole présente les caractéristiques suivantes :

Teneur en soufre : 2ppm

Point de départ de distillation : 180°C

Point final de distillation : 285°C

Densité : 814kg/m<sup>3</sup>

10 Indice de cétane : 54

% en volume en aromatiques : 4%.

Les quantités de gazole et de dispersion sont telles que la teneur en cérium initiale du mélange formé est de 7ppm. Les teneurs en anti-oxydant sont celles mesurées dans le mélange gazole/dispersion.

15 On donne dans le tableau 1 ci-dessous les résultats obtenus.

Tableau 1

Vieillessement Durée/température	Sans anti-oxydant	Avec 20ppm d'anti-oxydant	Avec 50ppm d'anti-oxydant
12h/80°C	4,7	6,9	6,2
3h/90°C	2,7	6,9	6,4
3h/120°C	2,0	7,0	6,8

20 On voit que lorsque l'anti-oxydant n'est pas présent, une grande quantité du cérium ne se retrouve plus dans la phase liquide ce qui indique que celui-ci a précipité en grande partie lors du vieillissement. Lorsque l'anti-oxydant est présent, on retrouve au contraire la totalité ou la quasi-totalité du cérium de départ, celui-ci est donc resté à l'état de dispersion colloïdale.

25

## EXEMPLES 2 A 8

Ces exemples s'appliquent à un gazole de type « clear » commercialisé en Allemagne et comprenant différents lubrifiants.

Ce gazole présente les caractéristiques suivantes :

30 Teneur en soufre : 40ppm

Point de départ de distillation : 180°C

Point final de distillation : 360°C

Densité : 840kg/m<sup>3</sup>

Indice de cétane : 51

% en volume en aromatiques : 20%.

Les teneurs respectives en cérium et en anti-oxydant du mélange formé gazole/dispersion sont respectivement de 7ppm et 10ppm.

- 5 On donne dans le tableau 2 ci-dessous les résultats obtenus. Les valeurs données aux lignes "comparatif" correspondent au cas où la dispersion ne contient pas d'anti-oxydant.

Tableau 2

10

Exemple	2	3	4	5	6	7	8
Quantité de lubrifiant (ppm)	320	200	200	290	110	300	200
Vieillessement Durée/température							
12h/80°C Comparatif	0,7	4,9	4,9	0	3,7	3,4	0
Invention	6,6	6,2	7,9	6,2	6,3	7	6,2
3h/90°C Comparatif	0	5,75	0	0	0	0	0
Invention	7	6,7	6,1	6,4	7,4	6,3	6,3
3h/110°C Comparatif	0	0	0	0	0	0	0
Invention	7,0	6,8	6,0	6,5	6,2	6,7	5,0

Type de lubrifiant utilisé :

Exemple 2: PC 32

Exemple 3 : R 655

- 15 Exemple 4 : R 639

Exemple 5 : R 650

Exemple 6 : Hitec 4848 A

Exemple 7 : Hitec 4140 A

Exemple 8 : Kerokor LA 99

20

On constate, là aussi, que lorsque l'anti-oxydant est présent, la plus grande partie du cérium de départ se trouve toujours à l'état de dispersion colloïdale ce qui n'est pas le cas en l'absence d'anti-oxydant.

## REVENDEICATIONS

- 5 1- Dispersion colloïdale comprenant des particules d'un composé d'une terre rare, un acide et une phase organique, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent anti-oxydant.
- 10 2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est choisi parmi les dérivés substitués du phénol, notamment les alkyl- ou alcoxy-phénol.
- 15 3- Dispersion selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est choisi parmi le 2,6 di-tertiobutyl phénol, le 2,6 di-tertiobutyl paracrésol, ou le 2-tertiobutyl-4-méthoxyphénol.
- 4- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est choisi parmi les amines aromatiques.
- 20 5- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent anti-oxydant est choisi parmi les tocophérols.
- 25 6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la terre rare est choisie parmi le cérium, le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme.
- 30 7- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un autre élément (E) choisi dans les groupes IIA, IVA, VIIA, VIII, IB, IIB, IIIB et IVB de la classification périodique des éléments.
- 8- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'acide est un acide amphiphile.
- 35 9- Dispersion selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'au moins 90 % des particules sont monocristallines.
- 10- Dispersion selon la revendication 9, caractérisée en ce que les particules présentent un d50 compris entre 1 et 5 nm, de préférence entre 2 et 3 nm.



11 - Dispersion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules dont la taille est d'au plus 200nm et en ce qu'elle présente en outre au moins une des caractéristiques suivantes :

- 5 - lesdites particules sont sous forme d'agglomérats de cristallites dont le  $d_{80}$ , avantageusement le  $d_{90}$ , est au plus égal à 5 nanomètres, 90% (en masse) des agglomérats comportant de 1 à 5, de préférence de 1 à 3 cristallites;
- l'acide est un acide amphiphile comportant au moins un acide de 11 à 50 atomes de carbone, présentant au moins une ramification en alpha, bêta, gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide.

12- Dispersion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules d'un composé de terre rare qui ont été obtenues par un procédé comportant les étapes ci-après :

- 15 a) on prépare une solution comprenant au moins un sel soluble, de préférence un acétate et/ou un chlorure, de terre rare;
- b) on met en contact la solution avec un milieu basique et on maintient le mélange réactionnel ainsi formé à un pH basique;
- c) on récupère le précipité formé par atomisation ou lyophilisation.

20 13- Utilisation d'une dispersion colloïdale selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comme adjuvant de gazoles pour moteurs à combustion interne.

- 25 14- Carburant pour moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange à un carburant usuel d'une dispersion colloïdale selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 03038	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304226	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) DISPERSION COLLOÏDALE D'UN COMPOSE D'UNE TERRE RARE COMPRENANT UN AGENT ANTI-OXYDANT ET SON UTILISATION COMME ADJUVANT DE GAZOLE POUR MOTEURS A COMBUSTION INTERNE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS Z.I. - 26, rue Chef de Baie 17041 LA ROCHELLE CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		BLANCHARD	
<b>Prénoms</b>		Gilbert	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5, allée des Acacias	
	<b>Code postal et ville</b>	60330	LAGNY LE SEC
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		RHODIA RECHERCHE	
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Aubervilliers, le 4 avril 2003 Philippe DUBRUC			

**PCT/FR2004/000776**

